

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungstdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64792 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 81/06,
77/00

(DE), WARZELHAN, Volker [DE/SG]; 58 Taman
Nakhoda, Singapore 257772 (SG), BREINER, Ulrike
[DE/DE]; Spessarstrasse 7, 68642 Bürstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02192

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2001 (27.02.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 647.6 1. März 2000 (01.03.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEBER, Martin
[DE/DE]; Diedesfelder Strasse 26, 67487 Maikammer



(54) Title: MOULDING COMPOUNDS BASED ON POLYARYLENE ETHER SULFONES AND POLYAMIDES WITH PIPERIDINE END GROUPS

(54) Bezeichnung: FORMMASSEN AUF DER BASIS VON POLYARYLENETHERSULFONEN UND POLYAMIDEN MIT PIPIRIDINENDGRUPPEN

(57) Abstract: The invention relates to moulding compounds containing A) at least one polyarylene ether sulfone, B) at least one polyamide containing at least one piperidine end group and optionally, C) at least one filler, D) at least one impact-modifying rubber, E) at least one additive and F) at least one copper halide.

(57) Zusammenfassung: Formmassen, enthaltend A) mindestens ein Polyarylenethersulfon, B) mindestens ein Polyamid, enthal-
tend mindestens eine Piperidinendgruppe, sowie gewünschtenfalls darüber hinaus C) mindestens einen Füllstoff, D) mindestens
einen schlagzähmodifizierenden Kautschuk. E) mindestens einen Zusatzstoff und F) mindestens ein Kupferhalogenid.

A1

WO 01/64792 A1

Formmassen auf der Basis von Polyarylenethersulfonen und Polyamiden mit Piperidinendgruppen

5 Beschreibung

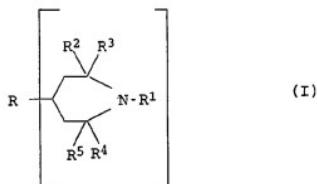
Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen, die

A) mindestens ein Polyarylenethersulfon,

10

B) mindestens ein Polyamid, enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der allgemeinen Formel

15



20

worin

25 R eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

R¹ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit

R⁶ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl

30 R², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unterschiedlich oder gleich sein können

R⁷ ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus -(NHR⁹), wobei R⁹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate

35 sowie gewünschtenfalls darüber hinaus

40 C) mindestens einen Füllstoff

D) einen oder eine Mischung unterschiedlicher schlagzähmodifizierender Kautschuke

45 E) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe enthalten.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen und die Formteile daraus.

5 Formmassen auf der Basis von Polyarylenethersulfonen und Polyamiden sind hinlänglich bekannt. Etliche bekannte Formmassen weisen zwar gute thermische Beständigkeiten auf, werden aber Formteile daraus über längere Zeiträume oberhalb von 150 °C beansprucht, fällt das Niveau der mechanischen Eigenschaften ab.

10 Aus der nicht vorveröffentlichten DE-P 19839331.8 gehen Formmassen aus Polyarylenethersulfonen und hochmolekularen, aliphatischen Polyamiden hervor, die ein deutlich verbesserte Langzeitwärmealterungsverhalten zeigen.

15 Es war bekannt, daß Polyamide, die mindestens eine Endgruppe aufweisen, die sich von Piperidinverbindungen ableiten, sich für die Herstellung von Fasern eignen. Auch wurde gezeigt, daß sie bei kurzfristiger Wärmebelastung (wie sie z.B. beim Recken von Fasern 20 auftreten) hitzzstabilier sind als vergleichbare Polyamide ohne diese Endgruppen (WO 95/28443, WO 99/41297, DE-A 198 12 135).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die thermische Beständigkeit von Formmassen auf der Basis von Polyarylenethern und 25 Polyamiden zu verbessern. Insbesondere sollten die daraus erhältlichen Formkörper Dauerbelastungen, insbesondere im Langzeitbereich von tausend oder mehr Stunden, bei Temperaturen oberhalb von 150 °C überstehen, ohne daß sich ihre mechanischen Eigenschaften wesentlich verschlechtern. Gleichzeitig sollten die Formmassen noch möglichst leicht verarbeitbar sein. Sie sollten vor allem gute Fließfähigkeiten aufweisen, jedoch in der Wärme noch formbeständig bleiben. Eine weitere Anforderung an die Formmassen war, daß sie einfach und wirtschaftlich herstellbar und sein 30 sollten.

35 Diese Aufgabe wird von den eingangs definierten Formmassen, die im Folgenden näher beschrieben sind, erfüllt.

Komponente A

40 Der Anteil der Komponente A an den erfindungsgemäß Formmassen kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäß Formmassen enthalten die Komponente A in Mengen von 1 bis 99, insbesondere von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht 45 von A bis E. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 7,5

bis 92,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, der Komponente A.

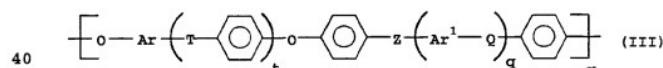
Als Komponente A wird erfindungsgemäß ein Polyarylenethersulfon 5 eingesetzt. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyarylenethersulfonen als Komponente A eingesetzt werden.

Die Arylengruppen der Polyarylenethersulfone A können gleich oder 10 verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Anthrylen. Darunter werden 1,4-Phenylen und 4,4'-Biphenylen bevorzugt.

15 Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert.

Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Nitro-, Cyano- oder Alkoxygruppen sowie Heteroaromaten wie Pyridin und Halogenatome. Zu den bevorzugten Substituenten zählen 20 Alkylerste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, isopropyl, n-Hexyl, i-Hexyl, C₁-bis C₁₀-Alkoxyreste wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Arylerste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen wie Phenyl oder Naphthyl sowie Fluor und Chlor. Des Weiteren sind Substituenten bevorzugt, die durch Reaktion der Poly- 25 arylenethersulfone mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure, Carboxylat-, Säureanhydrid, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxa- zolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe 30 erhältlich sind. Die Arylengruppen der Polyarylenether können neben -SO₂-, z.B. über -O-, -S-, -SO-, -CO-, -N=N-, -COO-, einen Alkylerrest, der gewünschtenfalls substituiert sein kann, oder eine chemische Bindung miteinander verknüpft sein.

35 Bevorzugte erfindungsgemäß brauchbare Polyarylenethersulfone (Komponente A) sind aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel III



worin

x für 0,5 oder 1 steht,

45 t und q unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

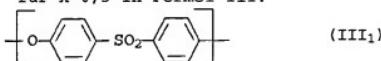
4

Q, T, Y und Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt unter -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -R^aC=CR^b- und -CRCR^d-, bedeuten, wobei R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe stehen und R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe stehen, wobei R^c und R^d gegebenenfalls unabhängig voneinander mit Fluor- und/oder Chloratomen substituiert sind oder gegebenenfalls zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind, eine C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppe bilden, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für -SO₂- oder C=O steht und, wenn t und q für O stehen, Z für -SO₂- steht,
 Ar und Ar¹ unabhängig voneinander für C₆-C₁₈-Arylengruppen stehen, wobei diese gegebenenfalls mit C₁-C₁₂-Alkyl-, C₆-C₁₈-Aryl-, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sind,

Es können auch verschiedene Einheiten der Formel III statistisch oder in Blöcken verteilt im Polyarylenethersulfon vorliegen.

25 Geeignete Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A- 0 113 112 und EP-A- 0 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung der Monomeren in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat. Eine besonders be-
 30 vorzogene Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Katalysator. Die Umsetzung in der Schmelze ist ebenfalls bevorzugt. Beispiele für geeignete Polyarylenethersulfonyle A sind solche, mit mindestens einer der folgenden wieder-kehrenden Struktureinheiten III₁ bis III₁₅:

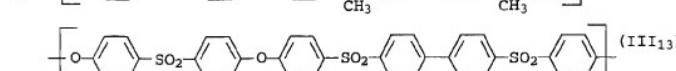
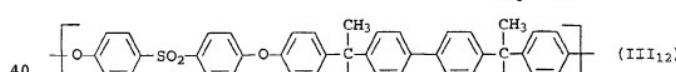
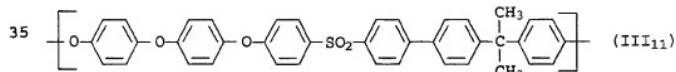
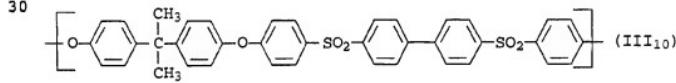
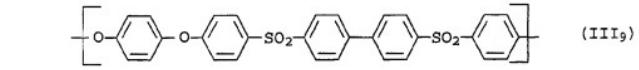
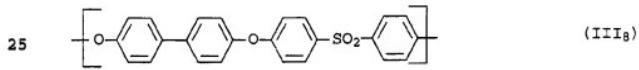
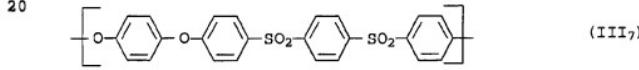
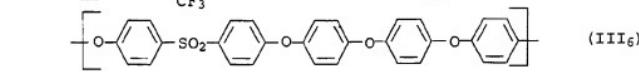
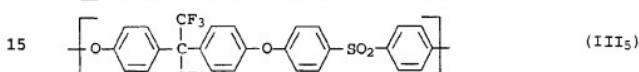
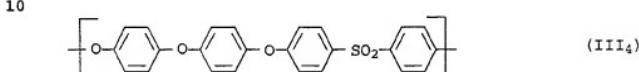
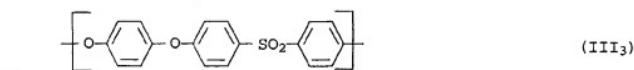
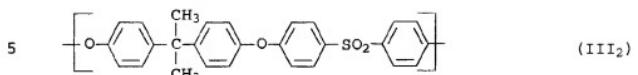
35 für x=0,5 in Formel III:



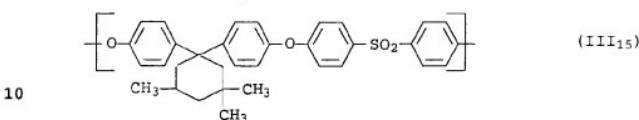
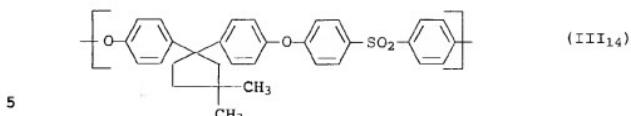
40

45

für x=1 in Formel III:

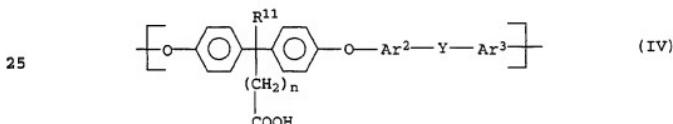
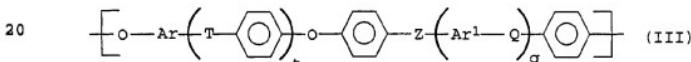


6



Als besonders bevorzugte Einheiten der Formel III sind zu nennen
Einheiten der Formeln III₁ und III₂, welche einzeln oder im
15 Gemisch vorliegen können.

Carboxylgruppen-haltige Polyarylenethersulfone mit wiederkehren-
den Strukturelementen der Formeln III und IV



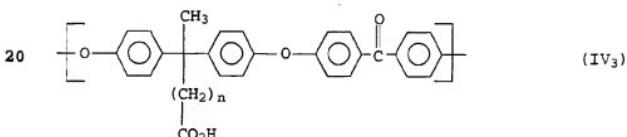
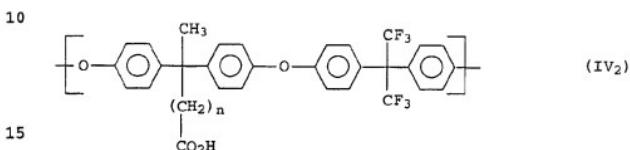
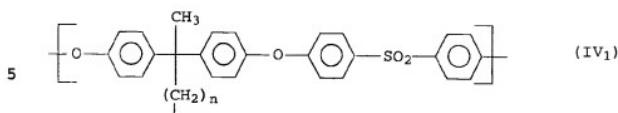
30 worin die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R¹¹ für H, C₁-C₆-Alkyl, oder -(CH₂)_n-COOH steht und
s jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 10 steht und
Ar² und Ar³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein
35 können und die gleiche Bedeutung wie oben für Ar und Ar¹
angegeben haben, aber unabhängig von Ar und Ar¹ sind,

zählen nach einer Ausführungsform zu den bevorzugten Polyarylen-
ethersulfonen, insbesondere in Mischung mit Polyarylenether-
40 sulfonen, die inerte Gruppen enthalten.

Beispielsweise sind diese Carboxylgruppen enthaltenden Poly-
arylenether zugänglich in Anlehnung an die EP-A-0 185 237 sowie
nach den von I.W. Parsons et al., in Polymer, 34, 2836 (1993) und
45 T. Koch, H. Ritter, in Macromol. Phys. 195, 1709 (1994) beschrie-
benen Verfahren.

Beispiele für geeignete Strukturelemente IV sind:



25 worin r jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht.

Die säuregruppenhaltigen Polyarylenethersulfone weisen Viskositätszahlen von etwa 15 bis 80 ml/g auf (bestimmt in 1%iger NMP-Lösung bei 25°C). Wenn diese säuregruppenhaltigen Polyarylen-
30 ethersulfone eingesetzt werden, beträgt der Anteil freier Säuregruppen in der Komponente A bevorzugt 0,05 bis 25, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,1 bis 15 Mol-%, wobei die Bestimmung des Anteils an Säuregruppen, wie bei I.W. Parsons et al., Polymer, 34, 2836 (1993) beschrieben, durch ¹H-NMR erfolgt.

35 Die Polyarylenethersulfone A können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersulfonsegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren, wie Polyester-, aromatischen Polycarbonaten, Polyestercarbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden
40 oder Polyetherimiden vorliegen. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) der Blöcke- bzw. der Ppropfarne in den Copolymeren liegen in der Regel im Bereich von 1 000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone in
45 den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere

mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfonen mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylenethersulfonen.

5 Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, 10 in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

Je nach Synthesebedingungen können die Polyarylenethersulfone unterschiedliche Endgruppen aufweisen. Darunter sind solche, die 15 sich gegenüber der Komponente B inert verhalten und solche, die mit funktionellen Gruppen der Polyamide B, insbesondere den Amino- und Carboxylgruppen reagieren können.

Zu den inerten Endgruppen zählen Halogen-, insbesondere Chlor-, 20 Alkoxy-, vor allem Methoxy- oder Ethoxy-, Aryloxy- bevorzugt Phenoxy oder Benzylxygruppen. Als Beispiele für reaktive Gruppen sind Hydroxy-, Amino-, Anhydrid-, Epoxy- oder Carboxylgruppen zu nennen. Darunter sind Polyarylenethersulfone mit Amino-, Anhydrid oder Epoxyendgruppen oder deren Mischungen besonders bevorzugt.

25 Polyarylenethersulfone A mit Hydroxyendgruppen können beispielsweise durch geeignete Wahl des molaren Verhältnisses zwischen Dihydroxy- und Dichlormonomeren hergestellt werden (siehe z.B. McGrath et al Polym. Eng. Sci. 17, 647 (1977); Elias "Makromole- 30 küle 4. Aufl. (1981) Seiten 490 bis 493, Hüttig & Wepf.-Verlag, Basel).

Polyarylenethersulfone A, die Aminoendgruppen aufweisen können z.B. dadurch erhalten werden, daß z.B. p-Aminophenol während der 35 Polymerisation zugegen ist (J.E. Mc. Grath, Polymer 30, 1552 (1989)).

Die Herstellung von Anhydridendgruppen enthaltenden Polyarylenethersulfonen ist z.B. in der DE-A 44 29 107 beschrieben.

40 Polyarylenethersulfone mit Epoxidendgruppen lassen sich aus Polyarylenethersulfonen mit OH-Endgruppen herstellen. Hierzu können letztere beispielsweise mit geeigneten Verbindungen, die Propylenoxidgruppen aufweisen oder aus denen Propylenoxidgruppen 45 zugänglich sind, bevorzugt Epichlorhydrin, umgesetzt werden.

Die Umsetzung der hydroxyterminierten Polyarylenethersulfone mit Epichlorhydrin findet bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 200°C in einem Lösungsmittel statt. Als Lösungsmittel eignen sich dabei z.B. ein aliphatisches oder aromatisches Sulfoxid 5 oder Sulfon oder auch N-Methylpyrrolidon. In der Regel wird die Reaktion in schwach basischem Milieu durchgeführt, um einer Ringöffnung der Epoxigruppen möglichst vorzubeugen.

Gemäß einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Form-
10 massen Polyarylenethersulfone A, die im wesentlichen frei von re-
aktiven Endgruppen sind. Es können jedoch nach einer bevorzugten
Ausführungsform auch Mischungen verschiedener Polyarylenether-
sulfone mit inerten und reaktiven Endgruppen eingesetzt werden.
Der Anteil der Polyarylenethersulfone mit reaktiven Endgruppen
15 kann von 0,5 bis 75, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf
die Komponente A, betragen.

Komponente B

20 Der Anteil der Komponente B an den erfindungsgemäßen Formmassen
kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße
Formmassen enthalten die Komponente B in Mengen von 1 bis 99,
insbesondere von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
von A bis F. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 7,5
25 bis 92,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F, der
Komponente B.

Als Komponente B wird erfindungsgemäß ein Polyamid eingesetzt,
von dessen Endgruppen mindestens eine sich von einer Piperidin-
30 verbindung ableitet. Es können auch Mischungen aus zwei oder meh-
reren unterschiedlichen Polyamiden als Komponente B eingesetzt
werden. Beispielsweise können Polyamide unterschiedlicher Grund-
struktur aber gleicher Endgruppe verwendet werden. Es ist aber
auch möglich Polyamide mit gleichem Grundgerüst und Endgruppen
35 einzusetzen, die sich von unterschiedlichen Piperidinverbindungen
ableiten. Des Weiteren ist es möglich, Mischungen aus Polyamiden
zu verwenden, die unterschiedliche Gehalte an Endgruppen auf-
weisen, die sich von den Piperidinverbindungen ableiten.

40 Unter Polyamiden werden Homopolymeren oder Copolymeren von synthe-
tischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen
Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette
aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycapro-
lactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polyte-
45 tramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Ny-
lon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon

12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon.

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere 10 miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amide-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere mit einander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden.

Als Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere zur Herstellung von Polyamiden eignen sich beispielsweise

- 20 (1) C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminosäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 25 (2) C₂ - bis C₂₀ - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 (3) Umsetzungprodukte von
 - (3a) C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiaminen, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,
mit
 - (3b) einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 35 (4) Umsetzungprodukte von (3a),
 - 40 mit
 - (4b) einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

(5) Umsetzungsprodukte von (3a)

5 mit

(5b) einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

(6) Umsetzungsprodukte von

(6a) C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamin, wie m- oder p-Phenylendiamin,
15 mit (3b),
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

20 (7) Umsetzungsprodukte von

(7a) C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diaminen, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit (3b),
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

25 (8) Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

sowie Homopolymere, Copolymeren oder Mischungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsmonomere.

35 Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsmonomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.

40 In der Verbindung der Formel (I) stellt R eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe dar, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt.

Als amidbildende Gruppe R⁷ kommen -(NHR⁹), wobei R⁹ H oder eine 45 Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen dar.

12

stellt, oder vorzugsweise $-(\text{NH})-$ in Betracht. Insbesondere ist R^7 $-\text{NH}_2$.

R^7 kann auch eine Carboxylgruppe oder eine Carboxyl-Derivat-Gruppe 5 sein. So kann $\text{R}^7 - \text{C}(\text{O}) - \text{X}$ bedeuten, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe $-\text{OH}$, $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryloxy}$, $-\text{NHR}^{12}$, wobei R^{12} , H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$ sein kann, $-\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$, wobei R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden voneinander sein können und $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$ sein können und $-\text{OCOR}^{15}$, wobei R^{15} $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$ 10 oder $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$ sein kann. Besonders bevorzugt ist X $-\text{OH}$. Sofern X ein Anhydrid $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{15}$ ist, kann R^{15} auch ein Piperidinrest sein, so daß ein symmetrisches Anhydrid entsteht.

Als R kommen C_1 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{18} - aromatische, vorzugsweise aliphatische ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe R^8 in Betracht, die 1-4 amidbildenden Gruppen R^7 tragen. Trägt R^8 mehrere Gruppen R^7 , so können diese Gruppen unterschiedlich oder vorzugsweise gleich sein.

20 Die Kohlenwasserstoffe R^8 können funktionelle Gruppen, wie Ethergruppen, nichtamidbildende Amingruppen oder Säuregruppen, wie Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, vorzugsweise Sulfonsäure-Gruppen oder deren Derivate, vorzugsweise Salze, insbesondere Alkalosalze, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze, tragen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform stellt R^8 eine C_1 - bis C_{20} - Alkylengruppe, insbesondere eine Hexamethylengruppe, dar, die außer R^7 keine weiteren funktionellen Gruppen aufweist.

30 Als R^1 kommen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder eine Gruppe OR^6 , wobei R^6 eine Alkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder vorzugsweise Was- 35 serstoff darstellt, in Betracht. Ein besonders bevorzugter Rest R^1 ist H.

Geeignete Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 sind unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder 40 Ethyl-Gruppen, insbesondere Methylgruppen. Die Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Die mit R verknüpften Piperidin-Derivate können gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Als Verbindung (I) kann eine chemische Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen eingesetzt werden.

Als besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) bzw. (II) kommt 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-hexan in Betracht. Diese Verbindung sowie deren Herstellung ist allgemein bekannt und beispielsweise über Aldrich Chemical Company, Inc. kommerziell erhältlich. Eine weitere besonders bevorzugte Verbindung der Formel I ist 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

10

Die zu verwendende Menge an Piperidinverbindung hängt von deren Struktur und Reaktivität ab sowie dem angestrebten Endgruppengehalt, die sich von den Piperidinverbindungen ableiten. Im allgemeinen werden Mengen im Bereich von 0,01 bis 0,70, bevorzugt 15 0,08 bis 0,50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polyamidbildenden Monomeren verwendet.

Die Herstellung der Polyamide B ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. So kann die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere in Gegenwart der Piperidinverbindungen I unter üblichen Verfahrensbedingungen vorgenommen werden, wobei die Umsetzung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Die Piperidinverbindungen I können aber auch mit einem Kettenregler, wie er üblicherweise für die 25 Herstellung von Polyamiden eingesetzt wird, kombiniert werden. Angaben zu geeigneten Verfahren finden sind z.B. in WO 95/28443, WO 99/41297 oder DE-A 198 12 135. Die Verbindung der Formel (I) wird durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen R⁷ an das Polyamid gebunden. Die sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme reagieren dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Komponente C

Neben den Komponenten A und B enthalten die erfundungsgemäßen 35 Formmassen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, Verstärkungsmittel bzw. Füllstoffe. Die erfundungsgemäßen Formmassen enthalten vorzugsweise 0 bis 50, insbesondere von 0 bis 45 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe oder deren Mischungen.

40

Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitatanwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit 45 einer Schichte, bevorzugt einer Polyurethanschichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwen-

deten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm.

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglas-
5 fasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben,
10 Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, 15 Suzoit, Zinnmaliteit, Talkum, Chlорит, Phlogophit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Aluminiumsilikate wie Kao- lin, besonders kalzinerter Kaolin.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchen-
20 förmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 µm, bevorzugt weniger als 40 µm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im
25 Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, daß elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt minde-
30 stens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, die weniger als 40 µm beträgt kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das
35 Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen
40 aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 µm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 µm

und ein Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

Komponente D

5

Optional können die erfindungsgemäßen Formmassen schlagzähmodifizierende Kautschuke D enthalten. Deren Anteil kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente D in Mengen von 0 bis 40, insbesondere von 0
10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, der Komponente D.

Als Komponente D können auch Mischungen aus zwei oder mehreren
15 unterschiedlichen schlagzähmodifizierenden Kautschuken eingesetzt werden.

Kautschuke, die die Zähigkeit der Formmassen erhöhen, weisen im allgemeinen zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen
20 elastomerischen Anteil, der eine Glasübergangstemperatur von weniger als -10°C, vorzugsweise von weniger als -30°C aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid bzw. Polyarylsulfon wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäure-
25 anhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingeruppen.

Bevorzugt werden als Komponente D funktionalisierte Kautschuke verwendet. Zu den bevorzugten funktionalisierten Kautschuken zählen funktionalisierte Polyolefinkautschuke, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

d₁) 40 bis 99 Gew.-% mindestens eines α-Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen;

35

d₂) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens;

d₃) 0 bis 45 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester;

40

d₄) 0 bis 40 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C₂-C₂₀-Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure;

45

d₅) 1 bis 40 Gew.-% eines Epoxygruppen enthaltenden Monomeren; und

6) 0 bis 5 Gew.-% sonstiger radikalisch polymerisierbarer Monomerer.

Als Beispiele für geeignete α -Olefine d₁) können Ethylen,
5 Propylen, 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 1-Heptylen,
1-Octylen, 2-Methylpropylen, 3-Methyl-1-butylen und
3-Ethyl-1-butylen genannt werden, wobei Ethylen und Propylen
bevorzugt sind.

10 Als geeignete Dien-Monomere d₂) seien beispielsweise konjugierte
Diene mit 4 bis 8 C-Atomen, wie Isopren und Butadien, nicht-kon-
jugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen, wie Penta-1,4-dien,
Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und
Octa-1,4-dien, cyclische Diene, wie Cyclopentadien, Cyclohexa-
15 diene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien, sowie Alkenyl-
norbornene, wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen,
2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclo-
diene, wie 3-Methyltricyclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien, oder
deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethy-
20 liden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt beträgt
vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 2 bis 20 und besonders
bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Olefinpolymerisats.

25 Beispiele für geeignete Ester d₃) sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-,
n-Butyl, i-Butyl- und 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate
bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen wer-
den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat
bzw. -methacrylat besonders bevorzugt.

30 Anstelle der Ester d₃) oder zusätzlich zu diesen können in den
Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säure-
funktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder
Dicarbonsäuren d₄) enthalten sein.

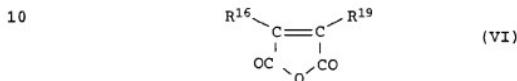
35 Als Beispiele für Monomere d₄) seien Acrylsäure, Methacrylsäure,
tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacry-
lat und Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure, oder
Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

40 Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen
verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw.
bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen
freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride
45 von Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere Malein-
säureanhydrid und tertiäre C₁-C₁₂-Alkylester der vorstehend ge-

17

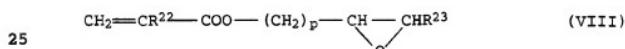
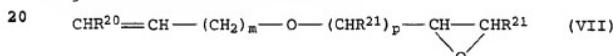
nannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butyl-methacrylat angeführt.

Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und Anhydride d4) sind darstellbar durch folgende allgemeine Formeln V und VI:



15 worin R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

Epoxygruppen tragende Monomere d₅) sind darstellbar durch folgende allgemeine Formeln VII und VIII



30 worin R^{20} , R^{21} , R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander für H oder
 C_1-C_6 -Alkyl stehen, m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und p eine
 ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Bevorzugt stehen R¹⁶ bis R²³ für Wasserstoff, m für den Wert 0 oder 1 und n für den Wert 1.

35 Bevorzugte Verbindungen d₄) bzw. d₅) sind Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. Alkenylglycidylether und Vinyl-glycidylether.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln V und VI bzw. VII und VIII sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. Epoxygruppen- enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, insbesondere Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerivate aus

- 1 bis 50 insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines Esters der Acryl- oder Methacrylsäure
- 0,1 bis 20,0, insbesondere 0,15 bis 15 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid.
- 5

Besonders geeignete funktionalisierte Kautschuke B sind Ethylen-Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat-, Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat-,
 10 Ethylen-Methylacrylat-Glycidylacrylat- und Ethylen-Methylmethacrylat-Glycidylacrylat-Polymeren.

Als sonstige Monomere d₆) kommen z.B. Vinylester und Vinylether in Betracht.

- 15 Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Polymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

- 20 Der Schmelzindex der Copolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

- Als weitere Gruppe von geeigneten Kautschuken sind Kern-Schale-
 25 Ppropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Ppropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen
 30 Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich i.a. von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten,
 35 Alkylmethacrylaten oder Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankeine können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit γ-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in
 40 einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie
 45 Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder ppropfaktive Monomere

mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich i.a. von Styrol, α -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wo-
5 bei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste
10 weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säure-anhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zu-
15 satz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tertiar-Butyl(meth-)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an
20 Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt i.a. 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt i.a. 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

25

Derartige Kautschuke sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A 208 187 beschrieben.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifizieren sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langketig Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)ether-glycolen und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte
30 sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

40 Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Komponente E Zusatzstoffe wie Verarbeitungshilfsmittel oder Mischungen unterschiedlicher Additive enthalten.

Deren Anteil beträgt im allgemeinen von 0 bis zu 40, vorzugsweise von 0 bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (E).

10

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettees Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher.

15

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt 0,5 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titanoxid. Von den beiden gebräuchlichsten 25 Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titanoxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind

21

sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen 5 bis zu 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.% eingesetzt werden.

10

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearin-säure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrins mit langkettigen Fettsäuren. Es können 15 auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearin-säure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Unter den Zusatzstoffen sind auch Stabilisatoren, die die Zersetzung des roten Phosphors in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft-20 sauerstoff verhindern. Als Beispiele seien Verbindungen des Cadmiums, Zinks, Aluminiums, Zinns, Magnesiums, Mangans und Titans genannt. Besonders geeignete Verbindungen sind z.B. Oxide der genannten Metalle, ferner Carbonate oder Oxicarbonate, Hydroxide sowie Salze organischer oder anorganischer Säuren wie Acetate 25 oder Phosphate bzw. Hydrogenphosphate.

Als weitere Zusatzstoffe kommen Nukleierungsmittel wie Talcum in Betracht.

30 Komponente F

Der Anteil der Komponente F an den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt von 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 20 ppm bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F. Besonders 35 bevorzugte Formmassen enthalten von 40 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F, der Komponente F.

Als Komponente F kann z.B. Kupferbromid oder Kupferjodid oder 40 deren Mischungen eingesetzt. Bevorzugt wird Kupferjodid verwendet.

Besonders bevorzugt wird die Komponente F als alleiniges Halogenid verwendet, d.h. die unter der Komponente E genannten Halogenide sind bevorzugt nicht in den erfindungsgemäßen Form-45 massen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise Extrusion, hergestellt werden.

Die Formmassen können z.B. hergestellt werden, indem man die 5 Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, vorzugsweise Zweischnellenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Üblicherweise wird das Extrudat nach der Extrusion abgekühlt und zerkleinert.

10

Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

15

Besonders bevorzugt ist es, eine Vormischung aus den Komponenten B und F herzustellen und diese mit den anderen Komponenten zu mischen. Bevorzugt wird eine Schmelze der Vormischung zu der Schmelze der übrigen Komponenten zudosiert.

20

Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 280 bis 380°C erforderlich.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich vor allem durch ihre Wärmealterungsbeständigkeit über lange Zeiträume aus. Insbesondere beträgt ihre Reißfestigkeit nach 1500 Stunden ≥ 85% (bestimmt als Differenz der Reißfestigkeitswerte gemäß DIN 53 455 30 zum Zeitpunkt Null und nach Ende der Lagerung bei 180 °C) Außerdem sind sie sehr gut fließfähig. Insbesondere ist die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formmassen, die kein Kupferhalogenid F enthalten höher als die vergleichbarer Formmassen. Besonders interessant ist es, daß erfindungsgemäße Formmassen, die die Komponente F enthalten, Fließfähigkeiten aufweisen, die denen kupferhalogenidfreier Vergleichsformmassen entsprechen. Gleichzeitig erweichen die erfindungsgemäßen Formmassen erst bei hohen Temperaturen.

40 Sie eignen sich zur Herstellung von Formteilen. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich insbesondere für die Herstellung von Formteilen im Fahrzeugsektor, insbesondere im Automobilbereich. Beispielhaft sind Saugrohre, Wasserkästen, Gehäuse, Lüftungsrohre, Befestigungsteile, Manschetten oder Lüfterräder zu 45 nennen.

Beispiele

Untersuchungsmethoden:

5 Die Viskositätszahl (VZ [ml/g]) der Polyarylenether wurde in 1 gew.-% iger Lösung von N-Methylpyrrolidon bei 25 °C ermittelt.

Die Viskositätszahl (VZ [ml/g]) der Polyamide wurde nach DIN 53 727 an 0,5 gew-% iger Lösung in 96 gew-%iger Schwefelsäure bei 10 25°C bestimmt.

Die Glasübergangstemperatur und der Schmelzpeak wurden anhand von DSC-Messungen von Proben im zweiten Aufheizzyklus bei einer Aufheizrate von 20 K/min bestimmt.

15 Der Anteil der Säuregruppen in den Copolyarylenethern wurde wie bei I.W. Parsons et. al., Polymer 34, 2836 (1993) beschrieben, durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

20 Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur (Vicat B [°C]) ermittelt. Diese wurde nach DIN 53 460 mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K/h an Normkleinstäben ermittelt.

25 Die Schlagzähigkeit (a_n [kJ/m²]) wurde nach ISO 179 1eU bestimmt (Mittelwert aus 10 Messungen). Der Schlag wurde "etch-wise" durchgeführt. Die Bestimmung wurde nach Lagerung über einen Zeitraum von 1500 h bei 180 °C wiederholt.

30 Die Steifigkeit (E-Modul) wurde bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 10 mm/min bei verstärkten Proben bzw. 50 mm/min bei unverstärkten Proben nach DIN 53 457 bestimmt (Mittelwert aus 10 Messungen).

35 Die Fließfähigkeit (MVI [ml/10]) wurde nach DIN 53 735 bei 300°C und einer Belastung von 10 kg bestimmt (Mittelwert aus 3 Messungen).

40 Die Reißfestigkeit (σ_R [kN/mm²]) wurde nach DIN 53 455 bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 10 mm/min gemessen (jeweils Mittelwert aus 10 Messungen). Als Maß für die thermische Beständigkeit von verstärkten Proben wurde die prozentuale Änderung der Reißfestigkeiten vor und nach der Lagerung von Zugstäben (Höhe x Breite x Länge x Dicke: 4 x 20 x 170 x 4 mm) bei 180 °C nach 500, 1000 und 45 1500 h ermittelt.

Als Maß für die thermische Beständigkeit von unverstärkten Proben wurde die prozentuale Änderung der Durchstoßarbeit (ermittelt nach DIN 53 443 bei einer Geschwindigkeit von 4,5 m/s) vor und nach Lagerung von Rundscheiben (60 mm x 2 mm) bei 150 °C nach 100, 5 500 und 1000 h bestimmt.

Herstellung der Formmassen

Komponente A1

10

Als Polyarylenethersulfon A1 wurde eines mit wiederkehrenden Einheiten der Formel III₁ verwendet, Ultrason® E 2010, Handelsprodukt der BASF AG. Dieses Produkt ist charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 54 ml/g, gemessen in 1 %-iger NMP-Lösung bei 15 25°C.

Komponente A2

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5,742 kg Dichlordiphenylsulfon, 20 5,076 kg Dihydroxydiphenylsulfon und 305,8 g 4,4'-Di-hydroxyvaleriansäure in 29 kg N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2,820 kg wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 300 mbar unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzen, 25 dann 6 h bei 190°C weiter umgesetzt.

Nach Zugabe von 40 kg N-Methylpyrrolidon wurden die anorganischen Bestandteile abfiltriert. Durch Zugabe von 300 ml Eisessig wurden basische Gruppen neutralisiert, anschließend wurde das Polymere 30 durch Fällung in Wasser isoliert. Nach 3-maliger Extraktion mit Wasser wurde das Produkt bei 140°C im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver erhalten.

Der Anteil an Einheiten mit Säuregruppen wurde zu 3,0 mol-% bestimmt, die Viskositätszahl des Produkts betrug 40,2 ml/g.

Komponente A3

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4,593 kg Dichlordiphenylsulfon, 40 4,002 kg Dihydroxydiphenylsulfon in 29 kg N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2,923 kg wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt.

Die Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 300 mbar unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzt und dann 6 h bei 190°C weiter umgesetzt.

25

Nach dieser Zeit wurden 235 g 4-Fluorphthalisäureanhydrid der Mischung zugesetzt und die Reaktion 0,2 h bei 190°C weitergeführt.

Nach Zugabe von 40 kg N-Methylpyrrolidon wurden die anorganischen 5 Bestandteile abfiltriert, anschließend wurde das Polymere durch Fällung in Wasser isoliert. Nach 3-maliger Extraktion mit Wasser wurde das Produkt bei 160°C im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Material erhalten.

10 Der Gehalt an Phthalsäureanhydridengruppen betrug 0,83 Gew.-%, die Viskositätszahl des Polyarylenethers betrug 49,7 ml/g.

Komponente B1

15 Als Polyamid B1 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ε-Caprolactam mit einer Viskositätszahl von 146 ml/g und einem Anteil von Triacetondiamin von 0,15 Gew.-% verwendet.

Komponente BV1

20 Als Polyamid BV1 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ε-Caprolactam mit einer Viskositätszahl von 250 ml/g verwendet (Ultramid®B4, Handelsprodukt der BASF AG).

25 Komponente BV2

Als Polyamid BV2 wurde ein Polyamid 6,6 erhalten aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure, mit einer Viskositätszahl von 205 ml/g verwendet (Ultramid®A4, Handelsprodukt der BASF AG).

30

Komponente C1

Schnittglasfaser mit Polyurethanschichte, Faserdurchmesser 10 µm.

35

Komponente C2

Schnittglasfaser mit Polyurethanschichte, Faserdurchmesser 6 µm.

40 Komponente D1

Ethylen-Propylen-Kautschuk, der mit 0,7 Gew.-% Maleinsäure/Maleinsäureanhydrid modifiziert ist und einen MFI-Wert von 3g/10' (gemessen bei 230°C und einer Belastung von 216 kg) aufweist.

45

26

Komponente F: Kupferjodid

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Massetemperatur von 300 bis 350°C gemischt. Die Schmelze wurde 5 durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Die Formmassen wurden bei 340°C verarbeitet. Die Formtemperatur war jeweils 100°C.

- 10 Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

Formmasse	1	V1	2	V2	3	4
Zusammensetzung:						
5 A1	49	49	49	49	49	35
A2	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-
10 B1	21	-	20,99	-	10	14,99
BV1	-	21	-	20,99	10,99	-
BV2	-	-	-	-	-	-
15 C1	30	30	30	30	30	-
C2	-	-	-	-	-	50
F	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01
Eigenschaften:						
20 Vicat B [°C]	206	200	206	205	204	209
a _n [kJ/m ²]	51	57	52	55	54	63
25 a _n [kJ/m ²] Nach 1500 h	37,2	32,4	38,0	36,6	38,9	40,0
E-Modul [kN/mm ²]	11,7	11,7	11,8	11,8	12,1	19,0
30 MVI [ml/10']	42	28	29	19	32	23
Reißfestigkeit [%]						
Nach 500 h	91	87	93	91	93	94
Nach 1000 h	89	83	92	90	90	90
Nach 1500 h	88	81	92	90	88	88

35

40

45

Tabelle 2:

	Formmasse	5	V3	6	7
Zusammensetzung:					
5	A1	70	70	56	63
	A2	-	-	14	-
	A3	-	-	-	7
10	B1	24,99	-	24,99	24,99
	BV1	-	24,99	-	-
	D1	5	5	5	5
15	F	0,01	0,01	0,01	0,01
Eigenschaften:					
20	Vicat B [°C]	202	200	204	203
	ak [kJ/m ²]	6,9	6,3	16,0	20,6
	MVI [ml/10']	22	16	17	14
25	Durchstoßarbeit [%]				
	Nach 100 h	93	86	91	93
	Nach 250 h	84	72	89	92
	Nach 1000 h	72	58	84	87

25

30

35

40

45

Patentansprüche

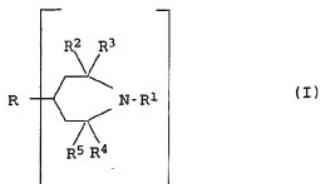
1. Formmassen, enthaltend

5

A) mindestens ein Polyarylenethersulfon,

B) mindestens ein Polyamid, enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der 10 allgemeinen Formel

15



20

worin

R eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

25

R¹ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit R⁶ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, BenzylR², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unterschiedlich oder gleich sein können

30

R⁷ ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus -(NHR⁹), wobei R⁹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate

35

sowie gewünschtenfalls darüber hinaus

C) mindestens einen Füllstoff

40

D) einen oder eine Mischung unterschiedlicher schlagzähmodifizierender Kautschuke

E) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe.

45

2. Formmassen nach Anspruch 1 worin A eine Mischung aus mindestens einem Polyarylenethersulfon mit Gruppen, die sich gegenüber den Polyamiden B inert verhalten (a1) und mindestens

einem Polyarylenethersulfon, das funktionelle Gruppen enthält, die mit den Gruppen der Polyamide B reagieren können (a2) ist.

- 5 3. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, worin das Polyamid B ausgewählt ist aus der Gruppe Polyamid 6, Polyamid 6,6, Copolymeren umfassend als Monomere Caprolactam, Hexamethylen-diamin, Adipinsäure und Copolymeren umfassend als Monomere Caprolactam, Hexamethylendiamin, Terephthalsäure oder eine 10 Mischung aus zwei oder allen dieser Polyamide ist.
4. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3 worin die Polyamide B mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperdinverbindung haben, worin R eine Gruppe der Formel
15 $- \text{NH} - \text{R}^8 - \text{NH} -$
ist, worin R^8 eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.
5. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin die Polyamide B 20 mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperdinverbindung der Formel II haben
- 25
- (II)
- 30 worin R^{10} H, Benzyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl ist.
6. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin als zusätzliche Komponente F) von 100 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Ge-35 samtgewicht von A bis E, eines Kupferhalogenids enthalten ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 durch Mischen der Komponenten und anschließende Auf-40 arbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt eine Mischung aus den Komponenten B und F herstellt und diese in einem zweiten Schritt mit den anderen Komponen-ten mischt.
- 45 8. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Formteilen.

31

9. Formteile, Folien oder Fasern erhältlich aus den Formmassen
gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder hergestellt mit dem Verfah-
ren gemäß Anspruch 7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

If International Application No
PCT/EP 01/02192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L81/06 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name or data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 08 489 A (BASF AG) 2 September 1999 (1999-09-02) page 4, line 48 -page 6, line 66 page 7, line 7 page 7, line 16 page 7, line 35 - line 36 page 17, line 9 - line 13 page 18, line 25; claims 1,4; examples 1-4 ---	1-3,5,6, 8,9
A	WO 95 28443 A (BASF AG ET AL.) 26 October 1995 (1995-10-26) cited in the application claims	1-9
A	WO 99 41297 A (BASF AG ET AL.) 19 August 1999 (1999-08-19) cited in the application claims	1-9
--/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex

Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *U* document which may throw doubts on priority, claims or which is cited to establish the publication date of another document or other special reasons (as specified)
- *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

V document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

20/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P B 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/02192

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 12 135 A (BASF AG) 23 September 1999 (1999-09-23) cited in the application claims -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02192

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19808489	A	02-09-1999		AU 3030699 A BG 104695 A BR 9908284 A CN 1292009 T WO 9943733 A EP 1056797 A		15-09-1999 30-04-2001 31-10-2000 18-04-2001 02-09-1999 06-12-2000
WO 9528443	A	26-10-1995		DE 4413177 A DE 4429089 A AT 168711 T AU 685271 B AU 2344295 A BR 9507392 A CA 2187821 A CN 1148401 A,B CZ 9603014 A DE 59502905 D EP 0759953 A ES 2118594 T GR 3027604 T HU 76710 A,B JP 2911607 B JP 10504046 T KR 232977 B NZ 284802 A PL 316758 A		19-10-1995 22-02-1996 15-08-1998 15-01-1998 10-11-1995 16-09-1997 26-10-1995 23-04-1997 11-06-1997 27-08-1998 05-03-1997 16-09-1998 30-11-1998 28-10-1997 23-06-1999 14-04-1998 01-12-1999 26-01-1998 03-02-1997
WO 9941297	A	19-08-1999		AU 2725499 A BG 104495 A BR 9906843 A CN 1290277 T EP 1053272 A TR 200002324 T US 6150496 A		30-08-1999 31-01-2001 17-10-2000 04-04-2001 22-11-2000 21-12-2000 21-11-2000
DE 19812135	A	23-09-1999		AU 3518299 A CN 1301276 T WO 9948949 A EP 1070093 A TR 200002710 T		18-10-1999 27-06-2001 30-09-1999 24-01-2001 21-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir - nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02192

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L81/06 C08L77/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole):
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 08 489 A (BASF AG) 2. September 1999 (1999-09-02) Seite 4, Zeile 48 -Seite 6, Zeile 66 Seite 7, Zeile 7 Seite 7, Zeile 16 Seite 7, Zeile 35 - Zeile 36 Seite 17, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 18, Zeile 25; Ansprüche 1,4; Beispiele 1-4 ---	1-3,5,6, 8,9
A	WO 95 28443 A (BASF AG ET AL.) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-9 -/-

<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
	Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	*' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht identisch, sondern nur zum Verständnis des Grundes zugehörig sind
'*	Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bösartig anzusehen ist	dem Prinzip oder dem zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
'*	anderes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	---
'*	Veröffentlichung, die geprägt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen Veröffentlichung gegenüber einer Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	die aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundensicherer Tätigkeit beruhend betrachtet werden kann
'*	Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	die bearbeitete Erfindung kann nicht als auf erfundensicherer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
'*	die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beauftragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2001		20/07/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Biedenleiter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Boeker, R

1. e-Büro PCT/ISA/210 (Batt 21) (Jul 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02192

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19808489 A	02-09-1999	AU 3030699 A BG 104695 A BR 9908284 A CN 1292009 T WO 9943733 A EP 1056797 A	15-09-1999 30-04-2001 31-10-2000 18-04-2001 02-09-1999 06-12-2000

WO 9528443 A	26-10-1995	DE 4413177 A DE 4429089 A AT 168711 T AU 685271 B AU 2344295 A BR 9507392 A CA 2187821 A CN 1148401 A,B CZ 9603014 A DE 59502905 D EP 0759953 A ES 2118594 T GR 3027604 T HU 76710 A,B JP 2911607 B JP 10504046 T KR 232977 B NZ 284802 A PL 316758 A	19-10-1995 22-02-1996 15-08-1998 15-01-1998 10-11-1995 16-09-1997 26-10-1995 23-04-1997 11-06-1997 27-08-1998 05-03-1997 16-09-1998 30-11-1998 28-10-1997 23-06-1999 14-04-1998 01-12-1999 26-01-1998 03-02-1997

WO 9941297 A	19-08-1999	AU 2725499 A BG 104495 A BR 9906843 A CN 1290277 T EP 1053272 A TR 200002324 T US 6150496 A	30-08-1999 31-01-2001 17-10-2000 04-04-2001 22-11-2000 21-12-2000 21-11-2000

DE 19812135 A	23-09-1999	AU 3518299 A CN 1301276 T WO 9948949 A EP 1070093 A TR 200002710 T	18-10-1999 27-06-2001 30-09-1999 24-01-2001 21-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02192

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 41297 A (BASF AG ET AL.) 19. August 1999 (1999-08-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-9
A	DE 198 12 135 A (BASF AG) 23. September 1999 (1999-09-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-9